

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-33317

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
D 0 1 F 8/10	D	7199-3B		
1/10		7199-3B		
8/14	B	7199-3B		
D 0 3 D 15/00	A	7199-3B		
		7199-3B		
			D 0 6 M 5/ 02	B
			審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 6 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-182445

(22)出願日 平成4年(1992)7月9日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 飯島 弘通

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 渡辺 幸二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74)代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)

(54)【発明の名称】 耐久発水性に優れた繊維およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 洗濯や着用時の摩擦等により発水効果が簡単に低下しない優れた耐発水性を有する繊維を得ること。

【構成】 芯成分／鞘成分比率が60／40～95／5重量％の芯鞘型構造にし、前記鞘成分に、メチル基、トリメチル基またはオクチルシランで疎水化され、かつ比表面積50～150m²/g、SiO₂含有率90重量％以上の変性シリカ微粒子を2～15重量％含有させた繊維とその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種類の繊維形成性ポリマーから構成され、芯成分／鞘成分比率が60／40～95／5重量%の実質的に芯鞘型構造の繊維であり、かつ前記鞘成分に、メチル基、トリメチル基またはオクチルシランで疎水化されると共に、比表面積50～150m²／g、SiO₂含有率90重量%以上である変性シリカ微粒子が2～15重量%含有されている耐久発水性に優れた繊維。

【請求項2】 メチル基、トリメチル基またはオクチルシランで疎水化されると共に、比表面積50～150m²／g、SiO₂含有率90重量%以上の変性シリカ微粒子が2～15重量%含有された繊維形成性ポリマーを鞘成分にする一方、該鞘成分よりも前記変性シリカ微粒子の含有量が少ないか又は該変性シリカ微粒子を含有しない繊維形成性ポリマーを芯成分にし、これら両成分を芯成分／鞘成分比率が60／40～95／5重量%になる芯鞘型繊維に紡糸することを特徴とする耐久発水性に優れた繊維の製造方法。

【請求項3】 前記芯鞘型繊維の鞘成分の表面を溶解減量処理する請求項2に記載の耐久発水性に優れた繊維の製造方法。

【請求項4】 前記芯鞘型繊維の鞘成分を芯成分よりも溶解減量性の高いポリマーから構成し、該鞘成分の表面を溶解減量処理する請求項2に記載の耐久発水性に優れた繊維の製造方法。

【請求項5】 前記芯鞘型繊維の鞘成分を熱水可溶型ポリエステルと非熱水可溶型ポリエステルの混合ポリマーから構成し、該鞘成分の表面を溶解減量処理する請求項2に記載の耐久発水性に優れた繊維の製造方法。

【請求項6】 前記芯鞘型繊維を島成分として少なくとも1本以上含有する海島型の高分子相互配列体繊維を製糸し、該高分子相互配列体繊維を細分処理して前記芯鞘型繊維を分離する請求項2に記載の耐久発水性に優れた繊維の製造方法。

【請求項7】 前記高分子相互配列体繊維の細分処理により分離した前記芯鞘型繊維を、更にその鞘成分の表面を溶解減量処理する請求項6に記載の耐久発水性に優れた繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた耐久発水性を有する繊維およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、繊維製品の発水性を高めるための技術は種々の方法が提案されている。例えば、繊維布帛をシリコン系、フッ素系発水剤で処理する方法（特開昭48-103900号公報、特開昭49-101697号公報等）、極細繊維を高密度織物にし、更にシリコン系、フッ素系発水剤で処理する方法（特開昭52-

121571号公報、特開昭52-1552692号公報、特開昭53-38762号公報、特開昭56-379号公報、特開昭59-130367号公報、特開昭60-239565号公報等）などである。

【0003】 しかし、これらの方法から得られる発水性効果は、洗濯や着用時の摩擦によって発水剤が次第に脱落するため、その発水効果の持続性に難点があることが問題とされていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、洗濯や着用時の摩擦等により発水効果が簡単に低下することがなく、非常に優れた耐久発水性を有する繊維およびその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する本発明による発水性の繊維は、少なくとも1種類の繊維形成性ポリマーから構成され、芯成分／鞘成分比率が60／40～95／5重量%の実質的に芯鞘型構造の繊維であり、かつ前記鞘成分に、メチル基、トリメチル基またはオクチルシランで疎水化されると共に、比表面積50～150m²／g、SiO₂含有率90重量%以上である変性シリカ微粒子が2～15重量%含有されていることを特徴とするものである。

【0006】 また、この繊維の製造方法は、メチル基、トリメチル基またはオクチルシランで疎水化されると共に、比表面積50～150m²／g、SiO₂含有率90重量%以上の変性シリカ微粒子が2～15重量%含有された繊維形成性ポリマーを鞘成分にする一方、該鞘成分よりも前記変性シリカ微粒子の含有量が少ないか又は該変性シリカ微粒子を含有しない繊維形成性ポリマーを芯成分にし、これら両成分を芯成分／鞘成分比率が60／40～95／5重量%になる芯鞘型繊維に紡糸することを特徴とするものである。

【0007】 本発明の製造方法において、製糸後の芯鞘型繊維は、さらに鞘成分の表面を溶解減量処理することが好ましい。また、この溶解減量処理を一層効果的に行えるようにするめ、芯鞘型繊維の芯成分と鞘成分を互いに溶解減量性の異なるポリマーにし、鞘成分の方に芯成分よりも溶解減量性の高いポリマーを配するようにするとよい。或いは、芯鞘型繊維の鞘成分を熱水可溶型ポリエステルと非熱水可溶型ポリエステルの混合ポリマーから構成するようにしてもよい。

【0008】 また、他の実施態様として、上記芯鞘型繊維を島成分として少なくとも1本以上を含む海島型の高分子相互配列体繊維にいったん製糸し、この高分子相互配列体繊維を細分処理して芯鞘型繊維を分離し、その分離した芯鞘型繊維の鞘成分表面を溶解減量処理するようにすることもできる。以下、本発明について詳細を説明する。

【0009】 本発明において、芯鞘型繊維を構成する芯

成分および鞘成分の形成ポリマーとしては、ポリエステルおよびその共重合体類、ポリアミドおよびその共重合体類、ポリアクリルニトリルおよびその共重合体類、ポリオレフィン類などを挙げることができる。なかでも、ポリエステルおよびその共重合体類、ポリアミドおよびその共重合体類は特に好ましく、それぞれ単一重合体ポリマー側を芯成分にし、その共重合体ポリマー側を鞘成分にする組み合わせにすると、紡糸性、加工性等の生産性および強度などの繊維特性の双方の点において、優れた態様の繊維を得ることができる。

【0010】本発明において、芯鞘型繊維の鞘成分に含有させる変性シリカ微粒子は非常に重要である。その変性シリカ微粒子は、メチル基、トリメチル基またはオクチルシランで疎水化され、且つ比表面積が $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 SiO_2 含有率が90重量%以上であるものが使用される。そして、このような特性を有する少なくとも1種類の変性シリカ微粒子が2～15重量%含有されるようにする。

【0011】変性シリカ微粒子が、上記のように表面をメチル基、トリメチル基またはオクチルシランによって化学的に疎水化されることにより、物理的に疎水化されたものに比べて、発水耐久持続性をより優れたものにすることができる。この変性シリカ微粒子は、その比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが使用されることによって、鞘成分ポリマーの被覆厚み中へ均一に密に分散させることができ、繊維の発水性をより高いものにすることができる。この比表面積は、より好ましくは $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上にするとよく、芯鞘型繊維が極細デニールである場合には、それ以上の比表面積を有するものすることが望ましい。しかし、比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えるほどに大きくなると、混練加工性が低下し、また二次凝集を起こし易くなるため好ましくない。

【0012】また、疎水化されたシリカ微粒子の SiO_2 含有率を90重量%以上にするによって、メチル基、トリメチル基またはオクチルシランの密度を非常に高くすることができ、疎水性の向上を有利にすることができる。この SiO_2 含有率は、好ましくは95重量%以上にするのがよい。上述のような本発明の条件を備えた変性シリカ微粒子としては、例えば、日本アエロジル(株)製造の変性シリカ微粒子、品番R972、R805などを挙げることができる。

【0013】上記条件を備えた変性シリカ微粒子の鞘成分に対する添加量は、2～15重量%、好ましくは4～10重量%の範囲にする。添加量が2重量%未満では、本発明の目的とする発水性を十分に得ることは出来ない。また、添加量が15重量%を越えると、ポリマーのチップ形成性が低下する傾向があり、また紡糸の際に節糸を発生したり、引取性が悪化する。

【0014】これらの変性シリカ微粒子を含有する鞘成分は、芯成分に対して芯成分/鞘成分比率が60/40

～95/5重量%、好ましくは60/40～90/10重量%、さらに好ましくは70/30～80/20重量%にするのがよい。鞘成分が芯成分に対する比率として40重量%を超えると、繊維強度が低下する。また、5重量%未満では発水性および発水耐久性の低下を誘発する。鞘成分を上記範囲にすることによって、その鞘成分の表面に変性シリカ微粒子の一部を露出させることができ、そのメチル基、トリメチル基またはオクチルシランの発水性と超微粒子が形成する微細な凹凸との相乗作用によって、極めて発水性の高い繊維が得られるようになる。

【0015】更に発水性能を高くするためには、鞘成分の表面に変性シリカ微粒子が露出する露出面積を多くすることが好ましい。この露出面積を拡大するためには、後述する本発明の繊維製造方法のように、製糸後の芯鞘型繊維の鞘成分表面を減量処理することが望ましい。また、変性シリカ微粒子の脱落を防止し、より耐久性を高めるためには、その変性シリカ微粒子と鞘成分ポリマーとの接着性を強化することが望ましい。そのためには、例えばシランカップリング剤などの架橋剤で後加工するようにするとよい。

【0016】芯鞘型繊維の芯鞘形態としては、鞘成分が芯成分を被覆していれば十分であるので、必ずしも鞘成分と芯成分が同心状になっている必要はなく、偏芯していても差し支えない。また、芯鞘型繊維の断面形状は、丸断面、三角断面、Y字断面など特に制限するものではない。これらの芯鞘型繊維の繊維度としては、産業資材分野に使用されるものであれば、強力、摩耗耐久性、シート成形性などを考慮して、10デニールを上限にするとうよい。また、衣料分野に使用するのであれば、5デニール以下にするとうよい。就中、特に柔軟で、感触性良好な発水布帛とするには、1～0.05デニールの極細にすることが好ましい。

【0017】上述した本発明の繊維の製造方法は、メチル基、トリメチル基またはオクチルシランで疎水化され且つ比表面積が $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 SiO_2 含有率が90重量%以上である少なくとも1種類の変性シリカ微粒子を2～15重量%含有させた繊維形成性ポリマーを鞘成分にし、また上記変性シリカ微粒子の含有量が鞘成分より少ないか又は含まない繊維形成性ポリマーを芯成分にし、これら両成分を芯成分/鞘成分比率を60/40～95/5重量%にした芯鞘型繊維として紡糸し、これを所定の繊維デニールにするように延伸処理したのち、紡糸油剤及び延伸油剤を除去して得られる。

【0018】このようにして得られた芯鞘型繊維は、鞘成分表面に露出する変性シリカ微粒子そのものがメチル基、トリメチル基またはオクチルシランで疎水化され、微粒子表面の発水基が極めて多くなっているため、高い発水性を発揮すると共に、高い発水耐久性を有するものとなる。この場合、さらに芯鞘型繊維の鞘成分表面を溶

剤によって適度に溶解減量処理すると、繊維表面にさらに微細なマイクロ凹凸をも形成せしめるため、発水性を更に高めるのに好ましい。

【0019】このような溶解減量処理による効果をより高めるためには、芯成分と鞘成分形成ポリマーとして溶解減量性の異なるポリマーを組合わせ、鞘成分の方に溶解減量性の高いポリマーを用いるようにするとよい。例えば、芯成分にポリエチレンテレフタレートを使用し、鞘成分に5-ソジウムスルホイソフタレート共重合ポリエステルを使用する組合せを挙げることができる。溶解減量処理のための溶剤としては、低濃度アルカリ溶液を使用するとよい。低濃度アルカリ溶液は、鞘成分表面を僅かに減量して変性シリカ微粒子の残存度を高めると共に、芯成分形成ポリマーに対しては、その影響を防ぐことができる。また、芯成分を高重合度ポリエチレンテレフタレートにすれば繊維強度を高めることができ、その効果は極細繊維になるほどよくすることができる。

【0020】溶解減量処理は、変性シリカ微粒子を出来るだけ多く鞘成分の表面に残存させるように、鞘成分表面を僅かに溶解する程度に行うのがよい。このような処理は、処理温度、濃度および時間を適宜に調整すればよいのであるが、さらに変性シリカ微粒子を効果的に鞘成分表面に残存させるためには、鞘成分を熱水可溶型ポリエステル／非熱水可溶型ポリエステルの混合ポリマーで形成するとよい。このような混合ポリマーの使用によって、減量処理時の加工安定性を向上させることができる。

【0021】また、鞘成分に熱水可溶型ポリエステル／非熱水可溶型ポリエステルの混合ポリマーを使用する場合は、変性シリカ微粒子を予め非熱水可溶型ポリエステルの方に含有させ、これに熱水可溶型ポリエステルの混合して紡糸するようにするとよい。このような混合方法により、溶解減量処理した後の変性シリカ微粒子の残存率を高め、かつ鞘成分表層にマイクロ凹凸を生じせしめることができる。

【0022】ここでいう熱水可溶型ポリエステルとは、結晶配向を低くし、更に親水性を付与したポリマーのことであり、例えば特公平1-6286号公報に記載されているようなポリマーを挙げることができる。これら熱水可溶型ポリエステルは、極めて低濃度のアルカリ溶液または80℃以上の熱水で容易に減量処理することができるため、鞘成分中の表面近辺に存在する熱水可溶型ポリエステルの優先的に溶解減量する一方で、非熱水可溶型ポリエステルの効果的に残存させるようにする。したがって、非熱水可溶型ポリエステルの含有させた変性シリカ微粒子の露出と熱水可溶型ポリエステルの溶解減量で生ずるマイクロ凹凸とを顕著に顕すことができ、発水効果を一層大きなものにすることができる。

【0023】また、上記混合ポリマーでは熱水で減量処理が行えるため、この熱水減量処理を使用することによ

り、アルカリ溶液による減量処理に比べてコントロールしやすく、かつ経済的及び環境的に好ましくすることができる。このような熱水減量処理の効果を、さらに良好に行うには、熱水可溶型ポリエステル／非熱水可溶型ポリエステルの混合比率を30/70～5/95重量%、好ましくは20/80～5/90重量%にするとよい。

【0024】本発明の繊維による効果は、繊維の極細化によって更に向上させることができる。このように繊維を極細化するための方法としては、いったん芯鞘型繊維を島成分として少なくとも1本以上配した海島型の高分子相互配列体繊維に製糸し、次いでこれを細分処理して上記芯鞘型繊維を分離させるようにするとよい。このように海島型の高分子相互配列体繊維にする場合、細分処理後の芯鞘型繊維の残存率が80重量%以上であるような海島成分の配分を行うことが好ましい。即ち、同じ織り編み物であっても、それだけ密度の高いものにすることができ、より高い発水性にすることができるからである。

【0025】上記高分子相互配列体繊維において、海成分には芯鞘型繊維と溶解性を異にするポリマーを使用するとよい。例えば、ポリスチレン、ポリエチレンおよびそれらの共重合体などが好ましく使用することができる。これらポリマーを海成分にし、その中に芯鞘型構造の島成分を少なくとも1本以上配列するように紡糸できる高分子相互配列体口金を用いて高分子相互配列体繊維を紡糸し、次いで延伸したのち、海成分を溶剤で除去して細分処理すればよい。

【0026】また、高分子相互配列体繊維において、上記海成分は必ずしも芯鞘型繊維と溶解性を異にする組み合わせにせず、その芯鞘型繊維の鞘成分と同じポリマーを使用するようにすることもできる。例えば、海成分を熱水可溶型ポリエステルにし、芯鞘型繊維の鞘成分を熱水可溶型ポリエステル／非熱水可溶型ポリエステルの混合ポリマーにするとか、或いは海成分を5-ソジウムスルホイソフタレート共重合ポリエステルにし、芯鞘型繊維の鞘成分を5-ソジウムスルホイソフタレート共重合ポリエステルにするなどである。この高分子相互配列体繊維を熱水またはアルカリ溶液を用いて細分処理すると、得られた極細芯鞘型繊維は発水性の非常に高い繊維にすることができる。さらに好ましくは、このように高分子相互配列体繊維を細分処理したのち、さらに得られた極細芯鞘型繊維の鞘成分表面を減量処理するとよい。

【0027】本発明において、芯鞘型繊維の発水持続性をより高めるために、細分処理、減量処理後の芯鞘型繊維に例えばシランカップリング剤などの架橋剤を付与し、鞘成分ポリマーと変性シリカ微粒子とを強固に接着させるとよい。このような処理により摩擦耐久性が向上し、発水持続性を一層高めることができる。上述した本発明の発水性繊維は、従来の発水性樹脂を取って含浸、

コーティングする必要がないため、織り編み物または立毛布帛の柔軟性および通気性、透湿性などの低下を防ぐことが可能である。また、このような特長を生かして、防水衣料、たとえばレインコート、ウインドブレーカー、スポーツ用衣料、或いは傘のような雨具、カーテン、テーブルクロス、更には発水性を生かしたロープ、網またはブラシなどの産業資材にすることができる。また、この繊維を極細化してカットパイルに用いて、密な織り編み物とすることにより、海水生息生物の付着防止基材或いは藻類繁殖用ロープに部分的に露出せしめ、繁殖度合をコントロールしたロープなどに好適に用いることができる。

【0028】

【実施例】

実施例1

平均粒子径が $20\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（極限粘度 0.68 ）の微粒子と変性シリカ微粒子（日本アエロジル（株）製、品番R972、比表面積 $110\text{m}^2/\text{g}$ 、 SiO_2 含有率 99.8% ）とを $92/8$ 重量%の混合割合にして、ヘンセルミキサーで攪拌混合したのち真空乾燥し、エクストルーダーに供し、チップ化（以下チップAと呼称する）した。

【0029】次いで、海島型の高分子相互配列体芯鞘口金（島成分が芯鞘型で本数16本）を使用し、海成分をポリスチレンにし、島成分としてその芯成分に高重合度ポリエチレンテレフタレート（極限粘度 1.0 ）を、鞘成分にチップAを配して、島成分/海成分比率 $=90/10$ 重量%、芯成分/鞘成分比率 $=70/30$ 重量%となる高分子相互配列体繊維を紡糸した。得られた未延伸糸を延伸倍率 3.2 倍で乾熱延伸し、 $54\text{D}-18\text{F}$ の延伸糸とした。

【0030】次いで、この延伸糸を織密度経 \times 緯 $=158\times120$ 本/inの平織物に加工し、この織物を精練、湯水洗したのち乾燥し、更にトリクロールエチレンで脱

海したのち、 $150^\circ\text{C}-160^\circ\text{C}-180^\circ\text{C}$ ゾーンとしたピンテーターで規定幅熱セットを行い、極細繊維織物（A）を作成した。

実施例2

実施例1に記載したチップAと熱水可溶型ポリエステルチップ（ $\text{TP I}/\text{IPA}/\text{SI}=70/18/12\text{mol}\%$ 、固有粘度 0.92 ）を、 $93/7$ 重量%の割合で混合したものを鞘成分としたこと以外は、実施例1と同じ条件にして、 $56\text{D}-18\text{F}$ の延伸糸を製糸した。

【0031】この延伸糸を実施例1と同条件で織物加工、脱海処理を行った。次いでサーキュラー染色機に投入し、熱水温度 90°C で30分間処理し、水洗、乾燥恒量としたのち、実施例1と同一条件で熱セットして、極細繊維織物（B）を作成した。

比較例

実施例1で使用したポリエチレンテレフタレートを微粒子化する前のチップを島成分中の鞘成分に用い、実施例1と同様に紡糸延伸を行って、 $56\text{D}-18\text{F}$ の延伸糸を製糸した。次いで、この延伸糸を実施例1の織物加工および後加工条件で処理して織物を得た。この織物にアサヒガードAG-710（旭硝子（株）製、エマルジョン）の水希釈溶液 5% をデップし、マングルで軽く絞り、 90°C で恒量として、極細繊維物（C）を作成した。

【0032】上述のようにして得られた3種類の織物（A）、（B）、（C）の発水性能をJIS L-1092（スプレー法）規定の条件により測定したところ、表1に示す結果が得られた。この測定結果から、加工直後の測定値Iについては各織物とも良好な発水性を示すものの、これらの織物の表面を強制的に摩擦した後の測定値IIは、比較例の織物（C）は発水性が低下しているのに対して、実施例1及び2の本発明の織物（A）（B）は低下せず、優れた摩擦耐久性を有していた。

【0033】

表 1

	発水性採点	
	I	II
織物（A）	80	80
織物（B）	90	90
織物（C）	90	70

発水性測定条件

測定値I：熱セット上りの織物の表面を測定した値。

【0034】測定値II：直径 10cm の金属ローラーの表面に、綿/ポリエステル混紡タフタを巻き付けて60回

／分で回転させ、そのタフタ表面の 25% に熱セット上りの被測定織物を接触させ、その被測定織物の下端に 500g の荷重を取り付けて5分間回転させた後、その摩擦面を測定した値。

【0035】

【発明の効果】上述したように本発明によれば、少なくとも1種類の繊維形成性ポリマーによって繊維を芯鞘型構造にすると共に、その鞘成分に所定の比表面積及びSiO₂含有率で且つメチル基、トリメチル基またはオク

チルシランで疎水化された変性シリカ微粒子を含有させるようにしたため、摩擦等によって発水性が簡単に低下しない優れた耐久発水性を有する繊維にすることができる。

フロントページの続き(51) Int. Cl.⁵

D 0 6 M 11/38

// D 0 1 F 6/92

D 0 6 M 101:16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

3 0 1 M 7199-3B

Q 7199-3B